

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-151963

(43)Date of publication of application : 31.05.1994

(51)Int.Cl.

H01L 33/00

(21)Application number : 04-316598

(71)Applicant : TOYODA GOSEI CO LTD
AKASAKI ISAMU
AMANO HIROSHI

(22)Date of filing : 29.10.1992

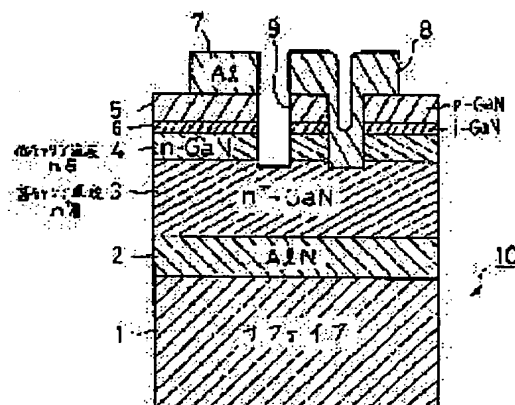
(72)Inventor : MANABE KATSUhide
KOTAKI MASAHIRO
KATO HISAYOSHI
SASA MICHINARI
AKASAKI ISAMU
AMANO HIROSHI

(54) NITROGEN-III COMPOUND SEMICONDUCTOR LUMINOUS ELEMENT AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract

PURPOSE: To bring the luminescent color of a light emitting diode close to blue by forming between an n- and p-layers a semi-insulating i-layer composed of nitrogen-III compound semiconductor with Zn added.

CONSTITUTION: A buffer layer 2 of AlN is formed on a sapphire substrate 1, and a high carrier concentration n+ layer 3 of GaN, lower carrier concentration n-layer 4 of GaN, i-layer 6 and p-layer 5 of GaN are formed thereon in this order. Since the semi-insulating i-layer 6 composed of nitrogen-III compound semiconductor (including $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$; $X=0$, $Y=0$, $X+Y=1$) with Zn added is formed between the n-layer 4 and p-layer 5, long wavelength components are increased as a whole by applying voltage in such a way that the p-layer 5 is at a positive potential as opposed to the n-layer 4. Therefore, blue light is obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.03.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2657743

[Date of registration]

06.06.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

11.01.2000

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] nitrogen-3 group element compound semiconductor ($\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$; $x=0$, $y=0$, and $x=y=0$ are included) of n mold from — with n becoming layers nitrogen-3 group element compound semiconductor ($\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$; $x=0$, $y=0$, and $x=y=0$ are included) of p mold In the nitrogen-3 group element compound semiconductor light emitting device which has p becoming layers from — nitrogen-3 group element compound semiconductor ($\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$; $x=0$, $y=0$, and $x=y=0$ are included) which added Zn between said n layers and said p layers from — light emitting device characterized by preparing i becoming layers of half-insulation.

[Claim 2] Said half-insulation layer thickness is a light emitting device according to claim 1 characterized by being 20-3000Å.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the nitrogen-3 group element compound semiconductor light emitting device of blue luminescence.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, it is GaN as blue light emitting diode. The thing using the compound semiconductor of a system is known. The GaN Since the compound semiconductor of a system is a direct transition mold, it attracts attention from that luminous efficiency is high, making into the luminescent color blue which is one in three primary colors of the light, etc.

[0003] Recently and GaN It also set and it became clear by adding Mg and irradiating an electron ray that GaN of p mold is obtained. Consequently, GaN which changes to junction to n conventional layers and a conventional half-insulating layer (i layers), and has a PN junction Light emitting diode is proposed.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the luminescence wavelength of the light emitting diode which has the above-mentioned PN junction is about 430nm. There is a problem of being short wavelength a little, from the blue wavelength used as the three primary colors of light. Then, the purpose of this invention is a nitrogen-3 group element compound semiconductor ($\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$; $x=0$, $y=0$, and $x=y=0$ are included). It is bringing the luminescent color of light emitting diode close to blue more.

[0005]

[Means for Solving the Problem] this invention — nitrogen-3 group element compound semiconductor ($\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$; $x=0$, $y=0$, and $x=y=0$ are included) of n mold from — with n becoming layers nitrogen-3 group element compound semiconductor ($\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$; $x=0$, $y=0$, and $x=y=0$ are included) of p mold In the nitrogen-3 group element compound semiconductor light emitting device which has p becoming layers from — nitrogen-3 group element compound semiconductor ($\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$; $x=0$, $y=0$, and $x=y=0$ are included) which added Zn between n layers and p layers from — it is characterized by preparing i becoming layers of half-insulation.

[0006] As for the above-mentioned half-insulation layer thickness, it is desirable that it is 20-3000Å. When thinner than 20Å, the luminescence brightness in a half-insulating layer is small. Moreover, since the concentration of electrons poured into p layers will decrease if thicker than 3000Å, it is not desirable. Zn concentration of a half-insulating layer, and $1 \times 10^{19} - 1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ it is. Zn concentration $1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ since crystallinity will get worse if it becomes the above, it is not desirable — $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ Since luminescence reinforcement will fall if it becomes the following, it is not desirable.

[0007]

[Function and Effect of the Invention] nitrogen-3 group element compound semiconductor ($\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$; $x=0$, $y=0$, and $x=y=0$ are included) with which this invention added Zn between n layers and p layers from — it is characterized by preparing i becoming layers of half-insulation. Therefore, it is the peak wavelength of 492nm at the joint of n layers and i layers, and i layers by impressing an electrical potential difference so that it may become forward potential to n layers about p layers. Luminescence is obtained and it is the peak wavelength of 430nm at the joint of i layers and p layers. Luminescence was obtained. Therefore, the long wavelength component could be made to increase as a whole, and the luminescent color was able to be made blue.

[0008]

[Example]

In 1st example drawing 1, light emitting diode 10 has silicon on sapphire 1, and it is AlN of 500 ** to the silicon on sapphire 1. The buffer layer 2 is formed. the buffer layer 2 top — order — thickness 2.2 [about] GaN of mum from — high carrier concentration n^+ which changes A layer 3 and thickness abbreviation 1.5-micrometer GaN 4 is formed n layers of low carrier concentration which changes. from — furthermore — low — carrier concentration n layer 4 top — GaN of thickness about 400 ** from — i layer 6 which changes forms — having — **** — the i layer 6 top — 0.2 p layer 5 which consists of mum is formed. And the electrode 7 and high carrier concentration n^+ which were formed with the aluminum which connects with 5 p layers The electrode 8 formed with the aluminum linked to a layer 3 is formed. Insulating separation of an electrode 8 and the electrode 7 is electrically carried out by the slot 9.

[0009] Next, the manufacture approach of the light emitting diode 10 of this structure is explained. The above-mentioned light emitting diode 10 is organometallic compound vapor growth (it is described as "MOVPE" below). It was manufactured with the vapor growth to depend. the used gas — NH_3 Carrier gas H_2 and trimethylgallium ($\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$) (it is described as "TMG" below) Trimethylaluminum (aluminum3 (CH_3)) (it is described as "TMA" below) A silane (SiH_4), bis

(cyclopentadienyl) magnesium ($\text{Mg}_2(\text{C}_5\text{H}_5)$) (it is described as "CP2Mg" below), and diethylzinc (it is described as "DEZ" below) it is .

[0010] First, it is MOVPE about the silicon on sapphire 1 of the single crystal which makes a principal plane the Ath page washed by organic washing and heat treatment. The susceptor laid in the reaction chamber of equipment is equipped. Next, it was ordinary pressure, and H_2 was carried out by part for rate-of-flow 2 liter/, and gas phase etching of the silicon on sapphire 1 was carried out to the reaction chamber at the temperature of 1100 degrees C with the sink.

[0011] Next, temperature It is made to fall to 400 degrees C, and they are a part for 20 liter/, and NH_3 about H_2 . A part for 10 liter/, and TMA It supplies by part for 1.8×10^{-5} -mol/, and is AlN. A buffer layer 2 is abbreviation. It was formed in the thickness which is 500A. The temperature of silicon on sapphire 1 is held at 1150 degrees C. H_2 A part for next, 20 liter/, NH_3 A part for 10 liter/, and TMG A part for 1.7×10^{-4} -mol/, H_2 — 0.86 ppm up to — diluted silane (SiH_4) a part for 200 ml/— comparatively — coming out — for 30 minutes — supplying — thickness abbreviation 2.2 micrometers and carrier concentration GaN of 1.5×10^{18} -/cm³ from — high carrier concentration n+ which changes The layer 3 was formed.

[0012] then, the temperature of silicon on sapphire 1 — 1150 degrees C — holding — H_2 — a part for 20 liter/, and NH_3 — a part for 10 liter/, and TMG a part for 1.7×10^{-4} -mol/— comparatively — coming out — for 20 minutes — supplying — about 1.5 micrometers of thickness, and carrier concentration 1×10^{15} / cm³ GaN from — 4 was formed n layers of low carrier concentration which changes.

[0013] Next, silicon on sapphire 1 was supplied between parts, and i layer 6 of Zn concentration 3×10^{20} / cm³ which consists of GaN of thickness 400 ** was formed. It is made 900 degrees C and is H_2 . A part for 20 liter/, and NH_3 A part for 10 liter/, and TMG 1.7×10^{-4} -mol a part for /and DEZ It is 0.5 at 1.5×10^{-4} -mol the rate for /.

[0014] next, silicon on sapphire 1 900 degrees C — carrying out — H_2 A part for 20 liter/, and NH_3 A part for 10 liter/, and TMG A part for /, and 1.7×10^{-4} -mol CP2Mg a part for 2×10^{-7} -mol/— comparatively — coming out — for 3 minutes — supplying — thickness 0.2-micrometer GaN from — i layer 5 which changes was formed. In this condition, 5 [i-layer] is an insulator.

[0015] Next, the electron ray was uniformly irradiated this i layer 5 using reflection electron line diffraction equipment. The exposure conditions of an electron ray are the acceleration voltage of 10kV, and specimen current. They are 1microA, passing speed 0.2 mm/sec of a beam, beam diameter 60micrometerphi, and degree of vacuum 2.1×10^{-5} Torr. By the exposure of this electron ray, 5 is resistivity 108 i layers. It became p conduction type semi-conductor with a resistivity [cm] of 40ohms from the insulator more than omegacm. Thus, p layer 5 which shows p conduction type is obtained. Thus, the wafer of multilayer structure as shown in drawing 2 was obtained.

[0016] Drawing 3 described below to drawing 7 is the sectional view showing only one component on a wafer, and in practice, about the wafer with which this component was repeated continuously, processing is performed and it is cut for every component after that.

[0017] it is shown in drawing 3 — as — p layer 5 top — sputtering — SiO_2 two-layer — 11 was formed in the thickness of 2000A. Next, the photoresist 12 was applied on the SiO_2 two-layer 11. And p layers are set to 5 by photograph RISOGURAFU, and it is high carrier concentration n+. The photoresist of the part B which forms the slot 9 which carries out insulating separation of the p layers of the electrode formation part A corresponding to the hole 15 formed so that it may result in a layer 3, and its electrode formation section with the electrode of 5 was removed.

[0018] next, the SiO_2 two-layer which is not covered with a photoresist 12 as shown in drawing 4 — the hydrofluoric-acid system etching reagent removed 11. Next, they are 4 and high carrier concentration n+ p layer 5 and under it the part which is not covered with a photoresist 12 and SiO_2 two-layer 11 as shown in drawing 5 i layer 6 and n layers of low carrier concentration. After supplying degree of vacuum 0.04Torr, high-frequency power 0.44 W/cm², and BCl_3 gas at a rate for 10 ml/and carrying out dry etching of the top face of a layer 3 part, dry etching was carried out by Ar. At this process, the hole 15 for electrode drawing to the high carrier concentration n+ layer 3 and the slot 9 for insulating separation were formed.

[0019] next, the SiO_2 two-layer which remains on p layer 5 as shown in drawing 6 — 11 was removed by the hydrofluoric acid. Next, as shown in drawing 7 , the aluminum layer 13 was formed by vacuum evaporation all over the upper [of a sample]. Thereby, in a hole 15, it is high carrier concentration n+. The aluminum layer 13 electrically connected to the layer 3 is formed. And a photoresist 14 is applied on the aluminum layer 13, and the photoresist 14 is high carrier concentration n+ by photograph RISOGURAFU. Pattern formation was carried out to the predetermined configuration so that a layer 3 and p layers of polar zone to 5 might remain.

[0020] Next, as shown in drawing 7 , the outcrop of the lower layer aluminum layer 13 was etched with the nitric-acid system etching reagent by using the photoresist 14 as a mask. At this time, the aluminum layer 13 vapor-deposited by the slot 9 for insulating separation is removed completely. Next, resist exfoliation liquid removes a photoresist 14 and it is high carrier concentration n+. The electrode 7 of 5 was left behind 8 or p layers of electrodes of a layer 3. Then, like the above, the processed wafer was cut for every component and obtained the gallium nitride system light emitting device of pn structure shown in drawing 1 .

[0021] Thus, it was 10mcd when the luminescence reinforcement of the manufactured light emitting diode 10 was measured. Moreover, luminescence wavelength is 460 – 470 nm, and is GaN of mere pn junction. Compared with light emitting diode, the spectrum could be made to change to 20–50nm long wavelength side, and blue luminescence was able to be obtained.

[0022] In addition, as the source of the magnesium Mg used in the above-mentioned example, it is methyl bis (cyclopentadienyl) magnesium (C_6H_7) Mg 2 besides above-mentioned gas. You may use. Moreover, at the above-mentioned example, they are n layers High carrier concentration n+ Although considered as the double layer structure of 4

a layer 3 and n layers of low carrier concentration, you may constitute from n layers of a monolayer.

[0023] When it was made double layer structure, luminescence brightness improved compared with the case of n layers of monolayers. Moreover, in the case of double layer structure, the carrier concentration of 4 is $1 \times 10^{14} - 1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ the n layers of the above-mentioned low carrier concentration. Thickness 0.5 to 2 micrometer is desirable. carrier concentration $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ since luminescence reinforcement will fall if it becomes the above, it is not desirable — $1 \times 10^{14} / \text{cm}^3$ Since the series resistance of a light emitting device will become high too much if it becomes the following, and it will generate heat if a current is passed, it is not desirable. Moreover, thickness Since the series resistance of a light emitting device will become high too much if set to 2 micrometers or more, and it will generate heat if a current is passed, thickness desirably Since luminescence reinforcement will fall if set to 0.5 micrometers or less, it is not desirable.

[0024] Furthermore, high carrier concentration n+ Carrier (electron) concentration of a layer 3 $1 \times 10^{17} - 1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ Thickness 2-10 micrometers is desirable. Carrier (electron) concentration Since crystallinity will get worse if set to three or more $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$, on the other hand, carrier (electron) concentration desirably $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ Since the series resistance of a light emitting device will become high too much if it becomes the following, and it will generate heat if a current is passed, it is not desirable. Moreover, since a substrate will curve if thickness is set to 10 micrometers or more, thickness desirably Since the series resistance of a light emitting device will become high too much if set to 2 micrometers or less, and it will generate heat if a current is passed, it is not desirable.

[0025] In 2nd example drawing 8, light emitting diode 10 has silicon on sapphire 1, and it is AlN of 500 ** to the silicon on sapphire 1. The buffer layer 2 is formed. the buffer layer 2 top — order — thickness 2.2 [about] GaN of mum from — high carrier concentration n+ which changes A layer 3 and thickness abbreviation 1.5-micrometer GaN 4 is formed n layers of low carrier concentration which changes. from — furthermore — low — carrier concentration n layer 4 top — GaN of thickness about 400 ** from — i layer 6 which changes forms — having — **** — the i layer 6 top — thickness abbreviation 0.2-micrometer GaN from — i layer 50 which changes is formed. Moreover, i layers of the p layer 5 which shows p mold are formed in the predetermined field of 50.

[0026] i layers, from the top face of 50, 4 [i-layer] is penetrated i layer 6 and n layers of low carrier concentration with 50, and it is high carrier concentration n+. The hole 15 which results in a layer 3 is formed. It passes along the hole 15 and is high carrier concentration n+. The electrode 52 formed with the aluminum joined to the layer 3 is formed on i layer 50. Moreover, the electrode 51 formed with the aluminum to 5 p layers is formed in the top face of 5 p layers. High carrier concentration n+ Insulating separation of the p layers of the i layers of the electrodes 52 to a layer 3 is carried out by 50 to 5.

[0027] Next, the manufacture approach of the light emitting diode 10 of this structure is explained. Drawing 9 which shows a production process to drawing 15 is a sectional view only about one in a wafer, and the next manufacture processing is performed about the wafer with which the component shown in drawing in fact was formed repeatedly. And finally, a wafer is cut and each light emitting device is formed.

[0028] The wafer shown in drawing 9 is manufactured like the 1st example. next, it is shown in drawing 10 — as — i layer 50 top — sputtering — SiO two-layer — 11 was formed in the thickness of 2000Å. Next, the photoresist 12 was applied on the SiO two-layer 11. And i layers are set to 50 by photograph RISOGURAFU, and it is n+. The photoresist of the electrode formation part A corresponding to the hole 15 formed so that it may result in a layer 3 was removed.

[0029] next, the SiO two-layer which is not covered with a photoresist 12 as shown in drawing 11 — the hydrofluoric-acid system etching reagent removed 11. Next, they are 4 and high carrier concentration n+ i layer 50 and under it the part which is not covered with a photoresist 12 and SiO two-layer 11 as shown in drawing 12 i layer 6 and n layers of low carrier concentration. After supplying and carrying out dry etching of degree of vacuum 0.04Torr, high-frequency power 0.44 W/cm², and the BCl₃ gas at a rate for 10 ml/, dry etching of a part of top face of a layer 3 was carried out by Ar. At this process, it is high carrier concentration n+. The hole 15 for electrode drawing to a layer 3 was formed. next, the SiO two-layer which remains on i layer 50 as shown in drawing 13 — 11 was removed by the hydrofluoric acid.

[0030] Next, as shown in drawing 14, reflection electron line diffraction equipment was used, the electron ray was irradiated, and i layers of p mold sections 5 of a p type semiconductor were formed only in the predetermined field of 50. The exposure conditions of an electron ray are the acceleration voltage of 10kV, and specimen current. They are 1microA, passing speed 0.2 mm/sec of a beam, beam diameter 60micrometerphi, and degree of vacuum 2.1×10^{-5} Torr. By the exposure of this electron ray, the resistivity of 50 is 108 i layers. It became a p type semiconductor with a resistivity [cm] of 35ohms from the insulator more than omegacm. At this time, parts other than p mold section 5, i.e., the part by which an electron ray was not irradiated, are still i layer 50 of an insulator. Therefore, although p mold section 5 makes thin i layer 6 intervene and forms 4 and pn junction n layers of low carrier concentration to a lengthwise direction, in a longitudinal direction, insulating separation of the i layers of the p mold sections 5 is electrically carried out by 50 to a perimeter.

[0031] Next, as shown in drawing 15, it passes along i layers of the top faces and holes 15 of 50 with p mold section 5, and it is high carrier concentration n+. The aluminum layer 20 was formed in the layer 3 of vacuum evaporation. And a photoresist 21 is applied on the aluminum layer 20, and the photoresist 21 is high carrier concentration n+ by photograph RISOGURAFU. Pattern formation was carried out to the predetermined configuration so that the polar zone to a layer 3 and p mold section 5 might remain. Next, the outcrop of the lower layer aluminum layer 20 was etched with the nitric-acid system etching reagent by having used the photoresist 21 as the mask, and the acetone removed the photoresist 21.

Thus, as shown in drawing 8, it is high carrier concentration n+. The electrode 52 of a layer 3 and the electrode 51 of p mold section 5 were formed. Then, the wafer formed as mentioned above was cut for every component.

[0032] Thus, when the luminescence reinforcement of the manufactured light emitting diode 10 was measured, it was 10 mcd like the 1st example. Moreover, luminescence wavelength is 460 - 470 nm, and is GaN of mere pn junction. Compared

with light emitting diode, the spectrum could be made to change to 20-50nm long wavelength side, and blue luminescence was able to be obtained.

[0033] In the light emitting diode of the 1st example of the structure shown in 3rd example drawing 1, 5 [6 or p layers (the high carrier concentration n+ layer 3 and 4 or i layers with a low carrier concentration of n layers)] was set to aluminum0.2Ga0.5In0.3N, respectively. High carrier concentration n+ The layer 3 added silicon, formed it in 2×10^{18} /of concentration of electrons cm³, and formed 4 in 1×10^{16} /of concentration of electrons cm³ by impurity additive-free n layers of low carrier concentration. 6 is Zn concentration i layers. It is thickness at 3×10^{20} -/cm³. 5 adds p layers (Mg) of magnesium by forming in 400Å, an electron ray is irradiated, and it is electron hole concentration. It formed in 2×10^{17} -/cm³. And p layer 5 and high carrier concentration n+ The electrodes 7 and 8 formed with the aluminum linked to a layer 3 were formed.

[0034] Next, the light emitting diode 10 of this structure as well as the light emitting diode of the 1st example can be manufactured. Trimethylindium (In3 (CH3)) is TMG, TMA, a silane, and CP2Mg. In addition to gas, it was used. Generation temperature and a quantity of gas flow are the same as the 1st example. Trimethylindium Except for supplying by part for 1.7×10^{-4} mol/, the flow rate of other gas is the same as that of the 1st example.

[0035] Next, like the 1st example, using reflection electron line diffraction equipment, the electron ray was irradiated uniformly above p layer 5, and p conduction type semi-conductor was able to be obtained.

[0036] Thus, when the luminescence reinforcement of the manufactured light emitting diode 10 was measured, it was 10 mcd like the 1st example. Moreover, luminescence wavelength is 460 - 480 nm, and is GaN of mere pn junction. Compared with light emitting diode, the spectrum could be made to change to 20-60nm long wavelength side, and blue luminescence was able to be obtained.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The block diagram having shown the configuration of the light emitting diode concerning the 1st concrete example of this invention.

[Drawing 2] The sectional view having shown the production process of the light emitting diode of this example.

[Drawing 3] The sectional view having shown the production process of the light emitting diode of this example.

[Drawing 4] The sectional view having shown the production process of the light emitting diode of this example.

[Drawing 5] The sectional view having shown the production process of the light emitting diode of this example.

[Drawing 6] The sectional view having shown the production process of the light emitting diode of this example.

[Drawing 7] The sectional view having shown the production process of the light emitting diode of this example.

[Drawing 8] The block diagram having shown the configuration of the light emitting diode concerning the 2nd concrete example of this invention.

[Drawing 9] The sectional view having shown the production process of the light emitting diode of this example.

[Drawing 10] The sectional view having shown the production process of the light emitting diode of this example.

[Drawing 11] The sectional view having shown the production process of the light emitting diode of this example.

[Drawing 12] The sectional view having shown the production process of the light emitting diode of this example.

[Drawing 13] The sectional view having shown the production process of the light emitting diode of this example.

[Drawing 14] The sectional view having shown the production process of the light emitting diode of this example.

[Drawing 15] The sectional view having shown the production process of the light emitting diode of this example.

[Description of Notations]

10 — Light emitting diode

1 — Silicon on sapphire

2 — Buffer layer

3 — Quantity carrier concentration n+ Layer

4 — n layers of low carrier concentration

5—p layers

6—i layers

50—i layers

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-151963

(43) 公開日 平成6年(1994)5月31日

(51) Int.Cl.⁵

H 0 1 L 33/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 7376-4M

審査請求 未請求 請求項の数2(全7頁)

(21) 出願番号 特願平4-316598

(22) 出願日 平成4年(1992)10月29日

(71) 出願人 000241463

豊田合成株式会社

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地

(71) 出願人 591014949

赤崎 勇

愛知県名古屋市西区浄心1丁目1番38-805

(71) 出願人 591014950

天野 浩

愛知県名古屋市名東区神丘町2丁目21 虹ヶ丘東団地19号棟103号室

(74) 代理人 弁理士 藤谷 修

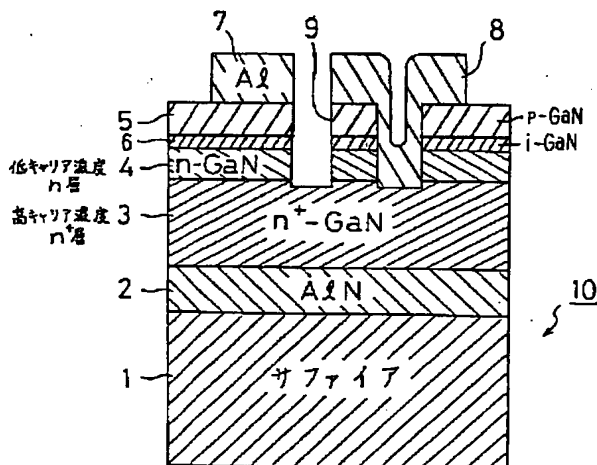
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒素-3属元素化合物半導体発光素子

(57) 【要約】

【目的】 発光色をより青色に近づけること。

【構成】 n型の窒素-3属元素化合物半導体($\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$; $X=0, Y=0, X+Y=0$ を含む) からなるn層と、p型の窒素-3属元素化合物半導体($\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$; $X=0, Y=0, X+Y=0$ を含む) からなるp層とを有する窒素-3属元素化合物半導体発光素子において、n層とp層との間にZnを添加した窒素-3属元素化合物半導体($\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$; $X=0, Y=0, X+Y=0$ を含む) からなる半絶縁性のi層を設けた。半絶縁層の厚さは、20~3000Åである。Znをドーブの半絶縁性のi層により485~490nmの発光が得られ、全体として450~480nmの発光が得られた。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 n型の窒素-3属元素化合物半導体($Al_xGa_{1-x-y}In_yN$; $x=0, y=0, x=y=0$ を含む)からなるn層と、p型の窒素-3属元素化合物半導体($Al_xGa_{1-x-y}In_yN$; $x=0, y=0, x=y=0$ を含む)からなるp層とを有する窒素-3属元素化合物半導体発光素子において、前記n層と前記p層との間にZnを添加した窒素-3属元素化合物半導体($Al_xGa_{1-x-y}In_yN$; $x=0, y=0, x=y=0$ を含む)からなる半絶縁性のi層を設けたことを特徴とする発光素子。

【請求項2】 前記半絶縁層の厚さは20~3000Åであることを特徴とする請求項1に記載の発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は青色発光の窒素-3属元素化合物半導体発光素子に関する。

【0002】

【従来技術】 従来、青色の発光ダイオードとしてGaN系の化合物半導体を用いたものが知られている。そのGaN系の化合物半導体は直接遷移型であることから発光効率が高いこと、光の3原色の1つである青色を発光色とすること等から注目されている。

【0003】 最近、GaNにおいても、Mgを添加して電子線を照射することによりp型のGaNが得られることが明らかとなった。この結果、従来のn層と半絶縁層(i層)との接合に換えてPN接合を有するGaN発光ダイオードが提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記のPN接合を有する発光ダイオードの発光波長は、約430nmと、光の3原色となる青色の波長よりやや短波長であるという問題がある。そこで、本発明の目的は、窒素-3属元素化合物半導体($Al_xGa_{1-x-y}In_yN$; $x=0, y=0, x=y=0$ を含む)発光ダイオードの発光色をより青色に近づけることである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、n型の窒素-3属元素化合物半導体($Al_xGa_{1-x-y}In_yN$; $x=0, y=0, x=y=0$ を含む)からなるn層と、p型の窒素-3属元素化合物半導体($Al_xGa_{1-x-y}In_yN$; $x=0, y=0, x=y=0$ を含む)からなるp層とを有する窒素-3属元素化合物半導体発光素子において、n層とp層との間にZnを添加した窒素-3属元素化合物半導体($Al_xGa_{1-x-y}In_yN$; $x=0, y=0, x=y=0$ を含む)からなる半絶縁性のi層を設けたことを特徴とする。

【0006】 上記の半絶縁層の厚さは、20~3000Åであることが望ましい。20Åよりも薄いと半絶縁層での発光輝度が小さい。又、3000Åよりも厚いとp層に注入される電子濃度が減少するので望ましくない。半絶縁層のZn濃度は、 $1 \times 10^{19} \sim 1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ である。Zn濃度が1

2

$\times 10^{21} / \text{cm}^3$ 以上となると結晶性が悪化するため望ましくなく、 $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 以下となると発光強度が低下するので望ましくない。

【0007】

【発明の作用及び効果】 本発明は、n層とp層との間にZnを添加した窒素-3属元素化合物半導体($Al_xGa_{1-x-y}In_yN$; $x=0, y=0, x=y=0$ を含む)からなる半絶縁性のi層を設けたことを特徴とする。よって、p層をn層に対して正電位となるように電圧を印加することで、n層とi層との接合部及びi層でピーク波長492nmの発光が得られ、i層とp層との接合部でピーク波長430nmの発光が得られた。よって、全体として長波長成分を増加させることができ、発光色を青色とすることができた。

【0008】

【実施例】

第1実施例

図1において、発光ダイオード10は、サファイア基板1を有しており、そのサファイア基板1に500ÅのAlNのバッファ層2が形成されている。そのバッファ層2の上には、順に、膜厚約2.2μmのGaNから成る高キャリア濃度n⁺層3と膜厚約1.5μmのGaNから成る低キャリア濃度n層4が形成されており、更に、低キャリア濃度n層4の上に膜厚約400ÅのGaNから成るi層6が形成されており、そのi層6の上に0.2μmから成るp層5が形成されている。そして、p層5に接続するアルミニウムで形成された電極7と高キャリア濃度n⁺層3に接続するアルミニウムで形成された電極8とが形成されている。電極8と電極7とは、溝9により電氣的に絶縁分離されている。

【0009】 次に、この構造の発光ダイオード10の製造方法について説明する。上記発光ダイオード10は、有機金属化合物気相成長法(以下「MOVPE」と記す)による気相成長により製造された。用いられたガスは、NH₃とキャリアガスH₂とトリメチルガリウム($\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$) (以下「TMG」と記す)とトリメチルアルミニウム($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$) (以下「TMA」と記す)とシラン(SiH_4)とビスシクロペンタジエニルマグネシウム($\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) (以下「CP₂Mg」と記す)とジエチル亜鉛(以下「DEZ」と記す)である。

【0010】 まず、有機洗浄及び熱処理により洗浄したA面を主面とする単結晶のサファイア基板1をMOVPE装置の反応室に載置されたサセプタに装着する。次に、常圧でH₂を流速2 liter/分で反応室に流しながら温度1100℃でサファイア基板1を気相エッチングした。

【0011】 次に、温度を400℃まで低下させて、H₂を20 liter/分、NH₃を10 liter/分、TMAを 1.8×10^{-5} モル/分で供給してAlNのバッファ層2が約500Åの厚さに形成された。次に、サファイア基板1の温度を1150℃に保持し、H₂を20 liter/分、NH₃を10 liter/分、TMGを 1.7×10^{-4} モル/分、H₂で0.86ppmまで希釈した

3

シラン(SiH_4)を200 ml/分の割合で30分間供給し、膜厚約2.2 μm 、キャリア濃度 $1.5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のGaN から成る高キャリア濃度 n^+ 層3を形成した。

【0012】続いて、サファイア基板1の温度を1150℃に保持し、 H_2 を20 liter/分、 NH_3 を10 liter/分、TMGを 1.7×10^{-4} モル/分の割合で20分間供給し、膜厚約1.5 μm 、キャリア濃度 $1 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ のGaN から成る低キャリア濃度 n 層4を形成した。

【0013】次に、サファイア基板1を900℃にして、 H_2 を20 liter/分、 NH_3 を10 liter/分、TMGを 1.7×10^{-4} モル/分、DBZを 1.5×10^{-4} モル/分の割合で0.5分間供給して、膜厚400 ÅのGaN から成るZn濃度 $3 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ の i 層6を形成した。

【0014】次に、サファイア基板1を900℃にして、 H_2 を20 liter/分、 NH_3 を10 liter/分、TMGを 1.7×10^{-4} モル/分、 Cp_2Mg を 2×10^{-7} モル/分の割合で3分間供給して、膜厚0.2 μm のGaN から成る i 層5を形成した。この状態では、 i 層5は絶縁体である。

【0015】次に、反射電子線回析装置を用いて、この i 層5に様に電子線を照射した。電子線の照射条件は、加速電圧10KV、試料電流1 μA 、ビームの移動速度0.2mm/sec、ビーム径60 μm ϕ 、真空度 2.1×10^{-5} Torrである。この電子線の照射により、 i 層5は抵抗率 $10^8 \Omega\text{cm}$ 以上の絶縁体から抵抗率40 Ωcm の p 伝導型半導体となった。このようにして、 p 伝導型を示す p 層5が得られる。このようにして、図2に示すような多層構造のウエハが得られた。

【0016】以下に述べられる図3から図7は、ウエハ上の1つの素子のみを示す断面図であり、実際は、この素子が連続的に繰り返されたウエハについて、処理が行われ、その後、各素子毎に切断される。

【0017】図3に示すように、 p 層5の上に、スパッタリングにより SiO_2 層11を2000 Åの厚さに形成した。次に、その SiO_2 層11上にフォトレジスト12を塗布した。そして、フォトリソグラフにより、 p 層5において、高キャリア濃度 n^+ 層3に至るように形成される孔15に対応する電極形成部位Aとその電極形成部を p 層5の電極と絶縁分離する溝9を形成する部位Bのフォトレジストを除去した。

【0018】次に、図4に示すように、フォトレジスト12によって覆われていない SiO_2 層11をフッ化水素酸系エッチング液で除去した。次に、図5に示すように、フォトレジスト12及び SiO_2 層11によって覆われていない部位の p 層5とその下の i 層6と低キャリア濃度 n 層4と高キャリア濃度 n^+ 層3の上面一部を、真空度0.04Torr、高周波電力0.44W/ cm^2 、 BCl_3 ガスを10 ml/分の割合で供給しドライエッチングした後、Arでドライエッチングした。この工程で、高キャリア濃度 n^+ 層3に対する電極取出しのための孔15と絶縁分離のための溝9が形成された。

4

【0019】次に、図6に示すように、 p 層5上に残っている SiO_2 層11をフッ化水素酸で除去した。次に、図7に示すように、試料の上全面に、 Al 層13を蒸着により形成した。これにより、孔15には、高キャリア濃度 n^+ 層3に電氣的に接続された Al 層13が形成される。そして、その Al 層13の上にフォトレジスト14を塗布して、フォトリソグラフにより、そのフォトレジスト14が高キャリア濃度 n^+ 層3及び p 層5に対する電極部が残るように、所定形状にパターン形成した。

【0020】次に、図7に示すようにそのフォトレジスト14をマスクとして下層の Al 層13の露出部を硝酸系エッチング液でエッチングした。この時、絶縁分離のための溝9に蒸着された Al 層13は、完全に除去される。次に、フォトレジスト14をレジスト剥離液で除去し、高キャリア濃度 n^+ 層3の電極8、 p 層5の電極7が残された。その後、上記の如く処理されたウエハは、各素子毎に切断され、図1に示す $p-n$ 構造の窒化ガリウム系発光素子を得た。

【0021】このようにして製造された発光ダイオード10の発光強度を測定したところ10mcdであった。又、発光波長は、460~470 nmであり、単なる $p-n$ 接合のGaNの発光ダイオードに比べて、20~50nm長波長側にスペクトルを推移させることができ、青色の発光を得ることができた。

【0022】尚、上記実施例で用いたマグネシウムMgのソースとしては、上述のガスの他、メチルビスシクロペンタジエニルマグネシウム $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_7)_2$ を用いても良い。又、上記実施例では、 n 層を高キャリア濃度 n^+ 層3と低キャリア濃度 n 層4の二重層構造としたが、単層の n 層で構成しても良い。

【0023】二重層構造にすると、単層 n 層の場合に比べて発光輝度が向上した。又、二重層構造の場合には、上記低キャリア濃度 n 層4のキャリア濃度は $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ で膜厚は0.5~2 μm が望ましい。キャリア濃度が $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 以上となると発光強度が低下するので望ましくなく、 $1 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ 以下となると発光素子の直列抵抗が高くなりすぎ電流を流すと発熱するので望ましくない。又、膜厚が2 μm 以上となると発光素子の直列抵抗が高くなりすぎ電流を流すと発熱するので望ましくなく、膜厚が0.5 μm 以下となると発光強度が低下するので望ましくない。

【0024】更に、高キャリア濃度 n^+ 層3のキャリア(電子)濃度は $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ で膜厚は2~10 μm が望ましい。キャリア(電子)濃度が $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 以上となると結晶性が悪化するので望ましくなく、一方、キャリア(電子)濃度が $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 以下となると発光素子の直列抵抗が高くなりすぎ電流を流すと発熱するので望ましくない。又、膜厚が10 μm 以上となると基板が湾曲するので望ましくなく、膜厚が2 μm 以下となると発光素子の直列抵抗が高くなりすぎ電流を流す

5

と発熱するので望ましくない。

【0025】第2実施例

図8において、発光ダイオード10は、サファイア基板1を有しており、そのサファイア基板1に500ÅのAlNのバッファ層2が形成されている。そのバッファ層2の上には、順に、膜厚約2.2μmのGaNから成る高キャリア濃度 n^+ 層3と膜厚約1.5μmのGaNから成る低キャリア濃度 n 層4が形成されており、更に、低キャリア濃度 n 層4の上に膜厚約400ÅのGaNから成るi層6が形成されており、そのi層6の上に膜厚約0.2μmのGaNから成るi層50が形成されている。又、そのi層50の所定領域にはp型を示すp層5が形成されている。

【0026】i層50の上面からは、i層50とi層6と低キャリア濃度 n 層4とを貫通して高キャリア濃度 n^+ 層3に至る孔15が形成されている。その孔15を通過して高キャリア濃度 n^+ 層3に接合されたアルミニウムで形成された電極52がi層50上に形成されている。又、p層5の上面には、p層5に対するアルミニウムで形成された電極51が形成されている。高キャリア濃度 n^+ 層3に対する電極52は、p層5に対してi層50により絶縁分離されている。

【0027】次に、この構造の発光ダイオード10の製造方法について説明する。製造工程を示す図9から図15は、ウエハにおける1素子のみに関する断面図であり、実際には図に示す素子が繰り返し形成されたウエハに関して次の製造処理が行われる。そして、最後に、ウエハが切断されて各発光素子が形成される。

【0028】第1実施例と同様にして、図9に示すウエハを製造する。次に、図10に示すように、i層50の上に、スパッタリングによりSiO₂層11を2000Åの厚さに形成した。次に、そのSiO₂層11上にフォトレジスト12を塗布した。そして、フォトリソグラフにより、i層50において n^+ 層3に至るように形成される孔15に対応する電極形成部位Aのフォトレジストを除去した。

【0029】次に、図11に示すように、フォトレジスト12によって覆われていないSiO₂層11をフッ化水素酸系エッチング液で除去した。次に、図12に示すように、フォトレジスト12及びSiO₂層11によって覆われていない部位のi層50とその下のi層6と低キャリア濃度 n 層4と高キャリア濃度 n^+ 層3の上面の一部を、真空度0.04Torr、高周波電力0.44W/cm²、BCl₃ガスを10ml/分の割合で供給しドライエッチングした後、Arでドライエッチングした。この工程で、高キャリア濃度 n^+ 層3に対する電極取出しのための孔15が形成された。次に、図13に示すように、i層50上に残っているSiO₂層11をフッ化水素酸で除去した。

【0030】次に、図14に示すように、i層50の所定領域にのみ、反射電子線回析装置を用いて電子線を照射して、p型半導体のp型部5が形成された。電子線の

6

照射条件は、加速電圧10KV、試料電流1μA、ビームの移動速度0.2mm/sec、ビーム径60μmφ、真空度 2.1×10^{-5} Torrである。この電子線の照射により、i層50の抵抗率は $10^8 \Omega \text{cm}$ 以上の絶縁体から抵抗率 $35 \Omega \text{cm}$ のp型半導体となった。この時、p型部5以外の部分、即ち、電子線の照射されなかった部分は、絶縁体のi層50のままである。従って、p型部5は、縦方向に対しては、薄いi層6を介在させて低キャリア濃度 n 層4とpn接合を形成するが、横方向には、p型部5は、周囲に対して、i層50により電氣的に絶縁分離される。

【0031】次に、図15に示すように、p型部5とi層50の上面と孔15を通過して高キャリア濃度 n^+ 層3とに、Al層20が蒸着により形成された。そして、そのAl層20の上にフォトレジスト21を塗布して、フォトリソグラフにより、そのフォトレジスト21が高キャリア濃度 n^+ 層3及びp型部5に対する電極部が残るように、所定形状にパターン形成した。次に、そのフォトレジスト21をマスクとして下層のAl層20の露出部を硝酸系エッチング液でエッチングし、フォトレジスト21をアセトンで除去した。このようにして、図8に示すように、高キャリア濃度 n^+ 層3の電極52、p型部5の電極51を形成した。その後、上述のように形成されたウエハが各素子毎に切断された。

【0032】このようにして製造された発光ダイオード10の発光強度を測定したところ、第1実施例と同様に、10mcdであった。又、発光波長は、460~470nmであり、単なるpn接合のGaNの発光ダイオードに比べて、20~50nm長波長側にスペクトルを推移させることができ、青色の発光を得ることができた。

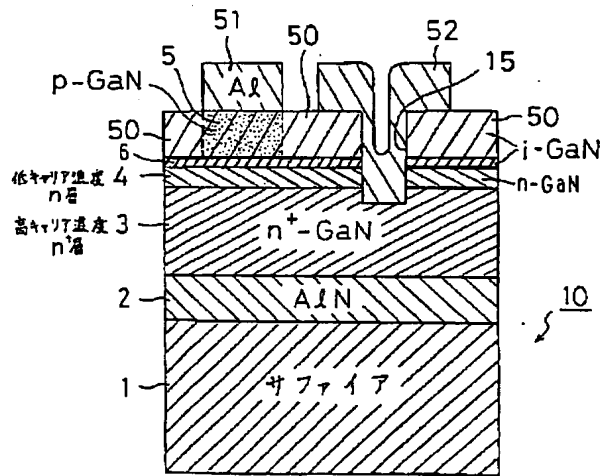
【0033】第3実施例

図1に示す構造の第1実施例の発光ダイオードにおいて、高キャリア濃度 n^+ 層3、低キャリア濃度 n 層4、i層6、p層5を、それぞれ、Al_{0.2}Ga_{0.5}In_{0.3}Nとした。高キャリア濃度 n^+ 層3は、シリコンを添加して電子濃度 $2 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ に形成し、低キャリア濃度 n 層4は不純物無添加で電子濃度 $1 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ に形成した。i層6はZn濃度 $3 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ で厚さ400Åに形成し、p層5はマグネシウム(Mg)を添加して電子線を照射して正孔濃度 $2 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ に形成した。そして、p層5と高キャリア濃度 n^+ 層3に接続するアルミニウムで形成された電極7、8とを形成した。

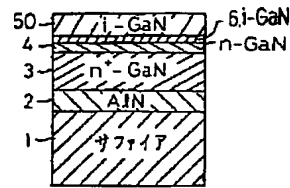
【0034】次に、この構造の発光ダイオード10も第1実施例の発光ダイオードと同様に製造することができる。トリメチルインジウム(In(CH₃)₃)がTMG、TMA、シラン、Cp₂Mgガスに加えて使用された。生成温度、ガス流量は第1実施例と同じである。トリメチルインジウムを 1.7×10^{-4} モル/分で供給することを除いて他のガスの流量は第1実施例と同一である。

【0035】次に、第1実施例と同様に、反射電子線回析装置を用いて、上記のp層5に一樣に電子線を照射し

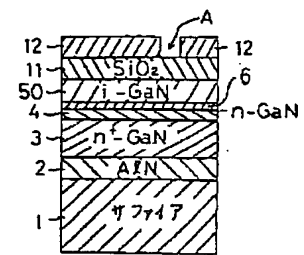
【図8】



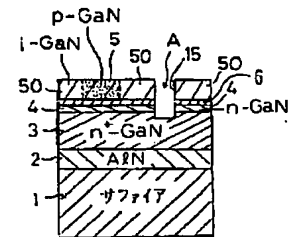
【図9】



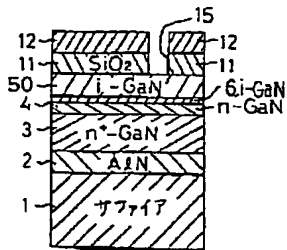
【図10】



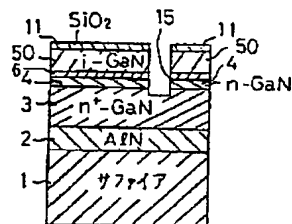
【図14】



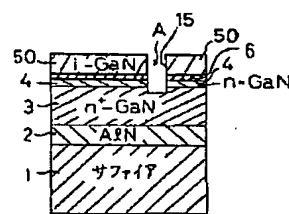
【図11】



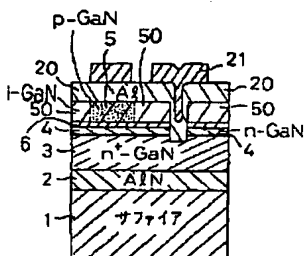
【図12】



【図13】



【図15】



フロントページの続き

(72)発明者 真部 勝英

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1

番地 豊田合成株式会社内

(72)発明者 小滝 正宏

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1

番地 豊田合成株式会社内

(72)発明者 加藤 久喜

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1

番地 豊田合成株式会社内

(72)発明者 佐々 道成

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1

番地 豊田合成株式会社内

(7)

特開平6-151963

(72)発明者 赤崎 勇

愛知県名古屋市中区浄心1丁目1番38-
805

(72)発明者 天野 浩

愛知県名古屋市中東区神丘町二丁目21 虹
ヶ丘東団地19号棟103号室